

10

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **09-050810**(43)Date of publication of application : **18.02.1997**

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/04  
H01M 10/40(21)Application number : **07-202286**(71)Applicant : **mitsui toatsu chem inc**(22)Date of filing : **08.08.1995**(72)Inventor : **KURASAWA TATSUHIRO  
TANAKA TAKAO  
YOSHIKAWA AKIO****(54) ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remarkably increase the discharge capacity of a battery in an initial stage and after 50 cycles by coating the surface of a specified lithium-nickel mixed oxide with a lithium-transition metal M mixed oxide.

**SOLUTION:** To produce an electrode active material; compounds of transition metals M (M stands for Co, Mn, and/or Fe including metals partly containing Ni) and a lithium compound are dissolved or suspended in a solvent, a lithium-nickel mixed oxide having a general formula  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{N}_z\text{O}_2$  (N stands for elements except Li, Ni, and O;  $0.8 < z < 1.2$ ;  $0.8 < y + z < 1.2$ ;  $0 \leq z < 0.2$ ) is further added to give a slurry, and the slurry is dried and fired. The obtained electrode active material has high standing stability and even if left in atmosphere containing moisture, the material does not lower the capacity of a battery in the case the material is dried and then the battery is assembled using the material. Moreover, without causing trouble such as heat generation, the material keeps excellent safety and can be used for both cathode and anode.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-50810

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/04			4/04	A
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-202286	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成7年(1995)8月8日	(72)発明者	倉沢 辰博 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	田中 隆夫 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	吉川 明男 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液電池の電極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】  $\text{LiNiO}_2$  を微粉にして電極活物質として使用する場合、比表面積が大きくなるために保存安定性、特に水分に対する安定性に欠けるという問題がある。例えば、粉碎後に湿度の大きい空気中に置いてあった  $\text{LiNiO}_2$  を用いて電池を組んだとき、初期放電容量が低下したり、充放電を繰り返したときに著しく放電容量が低下するという問題があり、ときには電池内部で発熱が起きるなど、安全上の重大問題が生じることもあった

【解決手段】 一般式  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{N}_z\text{O}_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物の表面を、リチウム-遷移金属M複合酸化物(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)によりコーティングすること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物の表面を、リチウム-遷移金属M複合酸化物(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)でコーティングすることを特徴とする非水電解液電池の電極活物質。

【請求項2】 遷移金属M(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)の化合物及びリチウム化合物を溶媒に溶解または懸濁し、一般式  $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物を加えスラリーとし、該スラリーを乾燥、焼成することを特徴とする非水電解液電池の電極活物質の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の非水電解液電池の電極活物質を正極または負極に用いた非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池の非水電解液電池の電極活物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ラップトップ型パソコン、カメラ一体型VTR等のポータブル機器の需要が増加している。これらの機器には、小型軽量の二次電池が不可欠である。現在、二次電池としては、主にNi-Cd電池やNi水素電池が使われているが、これらの電池は、小型軽量化の限界にきている。

【0003】その一方で、負極に金属リチウムやリチウムを吸蔵・脱離できる物質を用いる非水電解液二次電池の開発が進められている。この電池は、これまでの小型二次電池に比べて高電圧が得られるうえエネルギー密度が高いという特徴があり、これまでの電池よりも小型軽量の二次電池をつくることができる。

【0004】この電池の電極には、一般に、 $LiCoO_2$  が用いられているが、Coは価格が高く、埋蔵量が少ないなどの問題があるため、 $LiCoO_2$  に比べて安価でしかも高充放電容量が得られる $LiNiO_2$  等のリチウム-ニッケル複合酸化物が新規電極活物質として注目され研究が進められている。

【0005】リチウム-ニッケル複合酸化物の合成法はJ. Am. Chem. Soc. 76, 1499 (1954)、USP4, 302, 518号等により公知であり、一般にリチウム化合物とニッケル化合物とを混合し、酸素雰囲気にて500～900℃で焼成することにより得られる。

【0006】また、最近では $LiNiO_2$  のNiの一部を他の元素に置換した $LiNi_{1-t}N_tO_2$  (NはLi、

i、Ni、O以外の元素、 $0 < t \leq 0.5$ )の電池性能が優れていることが明らかになっている。例えば、特開平6-215800の実施例においては、NとしてAl、Ga、B、Sc、Fe、Cr、Mn、Ti等を用いており、この電極活物質を用いた電池の充放電エネルギーや保存特性が優れていることが記述されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 $LiNiO_2$  は価格、充放電容量の面で優れた材料であるが、 $LiCoO_2$  に比べて保存安定性、特に水分に対する安定性に欠けるとい問題がある。 $LiNiO_2$  を微粉にして電極活物質として使用する場合、比表面積が大きくなるためとくに水分の影響を受け易い。例えば、粉碎後に湿度の大きい空気中に置いてあった $LiNiO_2$  を用いて電池を組んだとき、初期放電容量が低下したり、充放電を繰り返したときに著しく放電容量が低下するという問題があり、ときには電池内部で発熱が起きるなど、安全上の重大問題が生じることもあった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、一般式  $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物の表面を、リチウム-遷移金属M複合酸化物(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)によりコーティングすることにより解決した。

【0009】即ち、本発明は①一般式  $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物の表面を、リチウム-遷移金属M複合酸化物(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)でコーティングすることを特徴とする非水電解液電池の電極活物質、②遷移金属M(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)の化合物及びリチウム化合物を溶媒に溶解または懸濁し、一般式  $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物を加えスラリーとし、該スラリーを乾燥、焼成することを特徴とする非水電解液電池の電極活物質の製造方法に関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】一般式  $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物は、公知の合成法で得られたもので十分であるが、それが水分の多い雰囲気曝されることなく電極活物質として電池に組み込まれたときに十分に電極活物質として作用するものである必要が

ある。含有している元素Nはとくに限定されない。

【0011】本発明に用いるリチウム-ニッケル複合酸化物としては、例えば $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。これの形状としては如何なる形状でも構わないが、特に球形に近いものが好ましい。

【0012】また、表面に形成されるリチウム-遷移金属M複合酸化物は、それ自身電極活物質として作用するものであることが好ましい。具体例としては、リチウム-コバルト複合酸化物、リチウム-マンガン複合酸化物、ニッケルを一部含有するリチウム-コバルト複合酸化物等が挙げられる。遷移金属Mの化合物及びリチウム化合物は、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物、過酸化物、金属等が挙げられる。これらは用いられる溶媒に対して溶解あるいは懸濁するものであることが好ましい。遷移金属Mの化合物及びリチウム化合物に用いる溶媒としては、水またはアルコール、ベンゼン等の有機溶媒、もしくはプロピレンカーボネート等のリチウムイオン電池有機電解液に使用できるものをを用いることができる。

【0013】乾燥温度は、溶媒の沸点等により適宜選択されるが、例えば水を用いた場合は、水分の除去を完全にするために90℃以上の温度が好ましい。乾燥方法はとくに限定しないが、スプレードライヤー等の噴霧乾燥法を用いれば表面コーティングされる化合物がリチウム-ニッケル複合酸化物粒子上に均一に分散されるので好ましい。

【0014】焼成温度は、コーティング物質が電極活物質として合成されるのに適した焼成温度で、かつリチウム-ニッケル複合酸化物の基本構造を変化させない焼成温度であることが好ましく、両者の量のバランスに応じて適宜選択される。焼成雰囲気は、酸化を促進する酸素存在雰囲気であることが好ましく、さらには、分解生成ガスを除去しながら焼成することが好ましい。

【0015】電極活物質の平均粒子径は、電極活物質を集電体に塗布することによって作られる電極の厚さが数百ミクロン以下の厚さになる必要があるため、50ミクロン未満とすることが好ましい。また、電極活物質の平均粒子径が小さすぎると集電体への塗着や導電材との混合が困難となるため、電極活物質の平均粒子径は1ミクロンを超えることが好ましい。

【0016】リチウム-ニッケル複合酸化物表面のコーティング物質の厚さの実測は困難であるが、リチウム-ニッケル複合酸化物の平均粒径とコーティング物質の添加量、密度等から計算した平均厚さを0.001ミクロン以上5ミクロン以下とすることが好ましい。コーティングの厚さが5ミクロンを超えるとリチウム-ニッケル複合酸化物の特徴である高容量という電池性能が引き出せなくなるので好ましくない、また、コーティングの厚

さが0.001ミクロン未満ではコーティングの役目を果たせなくなり本発明の目的が達成されないのが好ましくない。合成された電極活物質は水分に対する安定性を持つが、電池を作製する際には、電池内部に水分が入ると水の分解反応等が起きて安全上の問題が生じるため、電池作製は電極活物質の乾燥後に行うことが好ましい。

【0017】上記、非水電解液電池の電極活物質を製造する方法は、遷移金属M(MはCo、Mn、Feの1種以上で、Niを一部含有したものを含む)の化合物及びリチウムの化合物を溶媒中に溶解または懸濁し、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.8 < y + z < 1.2$ 、 $0 \leq z < 0.2$ )で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物を加えスラリーとし、該スラリーを乾燥、焼成する方法で得られる。

【0018】リチウム-遷移金属M複合酸化物の微粉を直接リチウム-ニッケル化合物の粉体と混合し焼成することによってコーティングを行う方法でも製造可能であるが、リチウム-遷移金属M複合酸化物がリチウム-ニッケル複合酸化物粒子の表面上に均一に分散しないため、場合によっては安定性の向上がみられないことがあるので好ましくない。

【0019】上記の方法により得られた電極活物質は、保存安定性に優れ、水分を含む雰囲気に置かれても、乾燥後に電池の組み立てを行えば、組み立てた電池の容量を低下させることがない。更に、発熱等の問題を生じることがなく、安全性に優れたものが得られる。また、本発明の非水電解液電池の電極活物質を正極または負極のいずれに用いても構わない。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて更に詳細に説明する。

#### 実施例1

水酸化リチウム-水和物83.9gと水酸化ニッケル185.4g(リチウムとニッケルの原子比Li/Ni(モル比)=1.0)を秤量した後、ボールミルでよく粉碎・混合し、150℃で12時間乾燥した。この乾燥した物を酸素雰囲気にて750℃で5時間焼成した後、窒素雰囲気にてボールミルで1時間粉碎し、平均粒径7ミクロンのリチウム-ニッケル複合酸化物を得た。コーティング処理は以下の方法で行った。エタノール300gに硝酸リチウム3.4gと硝酸コバルト六水和物14.6g(Li/Co(モル比)=1.0)を溶解し、これに上記で得たリチウム-ニッケル複合酸化物92.7g(Co/Ni(モル比)=0.05)を加えて分散させた。この分散液をスプレードライヤーの出口温度が約100℃となる条件で乾燥した後、電気炉を用いて酸素雰囲気にて700℃で1時間焼成し、コーティングを施した電極活物質を得た。電極活物質の安定性を調べるため、以下の処理及び電池性能試験を行った。まず、得

られた電極活物質を温度60℃、相対湿度90%の雰囲気にて1時間静置した後、120℃で1時間乾燥した。次に、電極活物質、導電材であるアセチレンブラック、結着材であるポリフッ化エチレンを所定重量比で混練し、ペレット状に成型して電極とした。負極には金属リチウムを用い、電解液は六フッ化リン酸リチウムを1mol/L溶解したプロピレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合液を用いてボタン型電池を組み立てた。この電池の性能を調べるために、0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で4.2-3.0Vの電圧範囲で充放電させて初期及び50サイクル後の放電容量を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0021】実施例2

硝酸リチウム137.9gと水酸化ニッケル185.4g（リチウムとニッケルの原子比がLi/Ni（モル比）=1.0）を秤量した後、ボールミルでよく粉砕・混合し、150℃で12時間乾燥した。この乾燥した物を酸素雰囲気にて700℃で10時間焼成した後に、窒素雰囲気にてボールミルで1時間粉砕し、平均粒径12ミクロンのリチウム-ニッケル複合酸化物を得た。コーティング処理は以下の方法で行った。エタノール300gに水酸化リチウム一水和物2.1gと硝酸コバルト六水和物14.6g（Li/Co（モル比）=1.0）を溶解し、これに上記で得たリチウム-ニッケル複合酸化物92.7g（Co/Ni（モル比）=0.05）を加えて分散させた。この分散液をスプレードライヤーの出口温度が約100℃となる条件で乾燥した後、実施例1と同様に酸素雰囲気にて700℃で1時間焼成してコーティングを施した電極活物質を得た。この電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0022】実施例3

出発原料を水酸化リチウム一水和物83.9g、水酸化ニッケル166.9g、水酸化アルミニウム15.6g（混合比をLi/Ni/Al（モル比）=1.0/0.9/0.1）に変更した以外は実施例1と同様の方法でリチウム-ニッケル複合酸化物を得た。実施例1と同様の方法でコーティングを行い、得られた電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0023】実施例4

出発原料を水酸化リチウム一水和物83.9g、水酸化ニッケル166.9g、塩基性炭酸コバルト137.0g（混合比をLi/Ni/Co（モル比）=1.0/0.9/0.1）に変更した以外は実施例1と同様の方法でリチウム-ニッケル複合酸化物を得た。実施例1と同様の方法でコーティングを行い、得られた電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0024】実施例5

実施例1と同様の方法でリチウム-ニッケル複合酸化物を得た。コーティングは、コーティング時の溶媒を水に変更した以外は実施例1と同様に行った。この電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0025】比較例1

実施例1で得られたリチウム-ニッケル複合酸化物を用いてコーティング処理を行わない以外は実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0026】比較例2

実施例2で得られたリチウム-ニッケル複合酸化物を用いてコーティング処理を行わない以外は実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0027】比較例3

実施例3で得られたリチウム-ニッケル複合酸化物を用いてコーティング処理を行わない以外は実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0028】比較例4

実施例4で得られたリチウム-ニッケル複合酸化物を用いてコーティング処理を行わない以外は実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。放電容量の結果を表1に示す。

#### 【0029】

#### 【表1】

	初期放電容量 (mAh/g)	充放電 50サイクル後の 放電容量 (mAh/g)
実施例1	168	152
実施例2	171	152
実施例3	160	149
実施例4	158	150
実施例5	155	142
比較例1	142	121
比較例2	138	121
比較例3	115	106
比較例4	133	117

60℃、相対湿度90%で1時間処理した後の電極活物質の電池特性

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の非水電解液電池の電極活物質は、従来のリチウム-ニッケル複合酸化物に比べ、リチウム-遷移金属M複合酸化物でコーティングすることにより、電池の初期及び50サイクル後の放電容量を、飛躍的に増大させることができる。また、従来技術では得

られなかった保存安定性及び水分に対する安定性に優れた安全な二次電池を得ることができる。